

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-56247

⑫ Int. Cl.

B 01 J 29/06
B 01 D 53/36

識別記号

104

庁内整理番号

A 6750-4G
8516-4D

⑬ 公開 平成2年(1990)2月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 排気浄化用触媒

⑮ 特 願 昭63-231178

⑯ 出 願 昭63(1988)9月14日

優先権主張 ⑭昭63(1988)5月17日 ⑮日本(JP) ⑯特願 昭63-119728

⑰ 発明者 川端 昌隆 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑱ 発明者 松本 伸一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

明細書

1. 発明の名称

排気浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

内燃機関の排気中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を無害化するための触媒であって、
担体上にゼオライトを主成分とする第1触媒層とその上に酸化還元能を備えた貴金属触媒を主成分とする第2触媒層を設けてなることを特徴とする排気浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、内燃機関の排気浄化用触媒に関し、なかでも三元触媒と呼ばれる排気浄化用触媒に関するもの。

この三元触媒は、たとえば、自動車用内燃機関の排気系に取り付けられ、排気中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物の三成分を、酸化性成分と還元性成分とが化学量論的に等量に近い状態で同時に無害化するために利用される。

(従来の技術)

近年、内燃機関の排気浄化に用いられる触媒は、酸化と還元を同時に効率良く行う三元触媒が主流とされている。この三元触媒は、たとえば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属触媒をハニカム断面をしたモノリス担体に担持して供される。モノリス担体は、コージェライト等の熱膨張率が小さく、耐熱性の高い材料が用いられ、モノリス担体に活性アルミニナ、ジルコニア等の高表面積を備えた多孔質材料をコーティング後、貴金属触媒が担持される。貴金属触媒を担持した三元触媒の具体例としては、たとえば、特公昭57-20013にPt-Pd-Rh系の三元触媒が開示されている。本例においては、被毒により性能低下を生じ易いPdを内層に、Pt-Rhを外層に配して、さらに性能の向上を図っている。

このような三元触媒は、理論空燃比の近傍において高い酸化還元能を発揮するため、触媒に流入する排気は、できるだけ理論空燃比に近づくよう

に制御されている。この制御は、触媒上流に設けた酸素濃度センサーで検出されを排気中の酸素濃度に応じて行われる。具体的には、触媒上流の排気中における酸素濃度に応じて、内燃機関の燃料供給量、吸入空気量、排気中への空気の供給量等を調整することによって、排気を理論空燃比付近で一定とすることが行われる。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、自動車用内燃機関の冷間始動時には供給燃料を増量させるため、排気中の空燃比が小さくなる（空燃比がリッチとなる）。すなわち、排気中の一酸化炭素、炭化水素の量が増える上、低温であるため、三元触媒の機能が十分に働かず、特にCO、HCの浄化率が低下する問題があった。

したがって、本発明の目的は、冷間状態でかつ空燃比がリッチの状態において、特に炭化水素の浄化活性の高い三元触媒を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明の排気浄化用触媒は、触媒層を2層設け、内層にゼオライトを配した三元触媒を

特徴とする。

具体的には、本発明の構成は次の通りである。なお、参考までに第1図における符号を付してある。

本発明は、内燃機関の排気中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を無害化するための触媒である。この触媒は、担体（10）上にゼオライトを主成分とする第1触媒層（12）とその上に酸化還元能を備えた貴金属触媒を主成分とする第2触媒層（14）を設けてなる。

上述した本発明の構成において、担体は、一体型のいわゆるモノリス担体や、粒状のペレット担体等を用いることが可能である。モノリス担体は、コーディエライト等のセラミックや、耐熱性金属薄板を積層したもの用いることができる。ペレット担体は、アルミナ等のペレットを使用することができる。

第1触媒層は、ゼオライトを主成分とする多孔質体層が形成される。ゼオライトは、沸石とも呼ばれ、長石類又は准長石類に類似した化学組成を

有しており、一般式W_xZ_yO_z・nH₂O（ここで、WはNa、Ca、K、Ba又はSrであり、ZはSi+A（でSi/A>1）で示される含水珪酸塩である。そして、ゼオライトの内部構造は、カゴ状の空洞や、それらの空洞を相互に連結する種々の口径のトンネル状の孔路等の間隙からなり、その間隙の存在により、イオン交換能、吸着能、分子ふるい能および触媒能を備えている。なお、第1触媒層には、ゼオライトの他にアルミニウム、ジルコニア、希土類酸化物等の耐熱性を有する酸化物を含有してもよい。

また、第1触媒層には、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒を担持してもよい。

また、第1触媒層には、Pt、Pd、Rh等の貴金属に加えセリア（CeO₂）、ランタナ（La₂O₃）等の希土類酸化物を担持してもよい。

第2触媒層は、第1触媒層の上にアルミニウム等のコート層を形成した後、このコート層にPt、Pd、Rh等の貴金属触媒をその溶液で担持することにより形成される。これら貴金属は、1種又は

2種以上を用いることができ、担持量は、0.1～1.0g/L（担体1Lに対する担持重量）とすることが好ましい。この場合、0.1g/L未満では、三元触媒の効果が小さく、また、1.0g/Lを超えると、高価な貴金属触媒の担持量に見合う三元触媒の効果が得られない。また、このコート層には、セリア（CeO₂）、ランタナ（La₂O₃）等の希土類酸化物、酸化ジルコニウム等を含有することができる。これにより、第2触媒層の耐熱性が高まり、また、セリアを添加した場合には、その酸素ストレージ能によって三元触媒の窗口（理論空燃比を中心とした三元浄化性能を維持できる空燃比の幅）を広くすることができる。

なお、この排ガス浄化触媒は、排気温度300～800℃の温度が望ましく、そのときの排気流の空間速度（SV）は、10000～12000h⁻¹であることが好ましい。

(作用)

上述した本発明の排気浄化用触媒によれば、冷間状態で空燃比がリッチの状態のとき、内層の第

1触媒層(12)において炭化水素が選択的にゼオライトに吸着される。このため、触媒通過後の排気中のHCが減少する。機関が暖機されると、排気ガスの温度が上昇して触媒の温度も上がるため、第1触媒層(12)のゼオライトからHCが徐々に脱離され、活性の高まつた第2触媒層(14)においてHC、COが酸化されるとともに、NO_xが還元され、無害化される。

(実施例)

次に、第1図に基づき、本発明にかかる排気浄化用触媒の実施例を比較例と併せて説明する。

第1図は、モノリス触媒の流路横断面の一部分を示す図、そして、第2図は、実施例1、2、及び、比較例1、2、3の触媒の入りガス温度とHCの浄化率の関係を示すグラフ、そして、第3図は、実施例3、4、5、及び、比較例4の触媒の入りガス温度とHCの浄化率の関係を示すグラフである。

(実施例1)

第1図に示すように、触媒をコーティングする

担体として、コーディエライト製のハニカム型モノリス担体10を用いた。モノリス担体10は、断面積で1平方インチ当たり400個の断面正方形のセルを有する見掛け容量が1.3ℓのものを用い、水前処理後、ウォッシュコートスラリー中に浸漬した。スラリーは、ゼオライト100重量部、シリカゾル80重量部とを水および硝酸とともにポールミリングして生成した。続いてスラリー中からモノリスを引き上げ、圧縮空気をセル面に吹き付けてセル中の過剰スラリーを吹き去り、乾燥(200℃)して遊離水を除去した後、700℃で1時間焼成した。この結果、モノリス担体10上に厚さ約25μmのゼオライトコート層(第1触媒層)12が得られた。

このゼオライトコート層12を形成したモノリス担体10に水前処理を施した後、アルミナを主体とするウォッシュコートスラリー中にモノリスを浸漬し、ゼオライトコート層12の形成時と同様に吹き払い、乾燥、浸漬を行い、厚さ約25μmのアルミナコート層を得た。このウォッシュ

ユコートスラリーは、アルミナ100重量部、硝酸アルミニウム水溶液14重量部とを水および硝酸とともにポールミリングして生成した。

統いて、アルミナコート層に、常法にしたがい、白金(Pt)、ロジウム(Rh)とともにランタン(La)、セリウム(Ce)を担持して第2触媒層14とした。これらの成分の担持量は、担体12当たり、Ptを1.5g、Rhを0.3g、Laを0.03モル、Ceを0.3モルであった。

(実施例2)

本実施例は、第1触媒層であるゼオライトコート層の厚さを10μmとした以外は、実施例1と同様に触媒を調整したものである。

(比較例1)

本比較例は、実施例1における第2触媒層を形成せず、第1触媒層であるゼオライトコート層の厚さを約50μmとしたものである。

(比較例2)

本比較例は、実施例1における第1触媒層であるゼオライトコート層を形成せず、第2触媒層の

厚さを約50μmとしたものである。

(比較例3)

本比較例は、実施例1の貴金属触媒層をモノリス基体上に形成する第1触媒層とし、ゼオライトコート層をその上に形成する第2触媒層としたものである。

(評価結果1)

上述の実施例1、2および比較例1、2、3の浄化率の測定を行い、評価した。

上述の触媒は、排気量1.6ℓの4気筒エンジンの排気系に装置して、触媒活性を調べた。排気入ガス温度は、100℃から500℃まで変化させ、HC浄化率を測定した。なお、空燃比(A/F)は、13.5の燃料過剰(リッチバーン)とし、排気ガスの空間速度(SV)は、約6万h⁻¹であった。

第2図から明らかのように、本発明にかかる実施例1、2の触媒は、冷間始動時等に見られる低温で燃料が過剰の下で、低温領域(100~200℃付近)から極めて高いHC浄化率を示し、低

温活性が優れていることが分る。そして、入りガス温度の上界につれて浄化性能の低下が見られるが、さらに高温域では、高い浄化活性を示している。低温領域から高温領域の間で一度浄化率が低下するのは、200°Cを超えてHCの脱離が起こってから、酸化反応が活発化するまで、少しのズレを生じることによると考えられるが、その間の時間は僅かであり、問題とはならない。

(実施例3)

第1図に示すように、触媒をコーティングする担体として、コーディエライト製のハニカム型モノリス担体10を用いた。モノリス担体10は、断面積で1平方インチ当たり400個の断面正方形のセルを有する見掛け容量が1.3Lのものを用い、水前処理後、ウォッシュコードスラリー中に浸漬した。スラリーは、ゼオライト100重量部、シリカゾル80重量部とを水および硝酸とともにボールミリングして生成した。続いてスラリー中からモノリスを引き上げ、圧縮空気をセル面に吹き付けてセル中の過剰スラリーを吹き去り、乾燥

(200°C)して遊離水を除去した後、700°Cで1時間焼成した。この結果、モノリス担体10上に厚さ約25μmのゼオライトコート層(第1コート層)が得られた。

上記コート層を水前処理後、ジニトロジアミン白金水溶液に浸漬し、24時間放置して担体10当たり、0.75gのPtをイオン交換した。

その後、余分な水分を吹き払い250°Cで1時間乾燥した後、塩化ロジウム水溶液に浸漬し、24時間放置して担体10当たり0.15gのRhをイオン交換し、第1触媒層12を形成した。

次に、アルミナを主体とするウォッシュコートスラリー中にモノリス担体を浸漬し、ゼオライトコート層の形成時と同様に吹き払い、乾燥、浸漬を行い、厚さ約25μmのアルミナコート層(第2コート層)を得た。このウォッシュコートスラリーは、アルミナ100重量部、硝酸アルミニウム水溶液14重量部とを水および硝酸とともにボールミリングして生成した。

続いて、アルミナコート層に、常法にしたがい、

白金(Pt)、ロジウム(Rh)を担持して第2触媒層14とした。これらの成分の担持量は、担体10当たり、Ptを0.75g、Rhを0.15gであった。

なお、第1触媒層、第2触媒層に担持された貴金属の総和は、担体10当たり、Ptを1.5g、Rhを0.3gであった。

次に、セリア(CeO₂)水溶液中に上記担体を浸漬、吹き払い、乾燥を行うことにより、担体10当たり、0.3モルのCeを担持した。

(実施例4)

本実施例は、第1、第2触媒層に担持されているPtをPdに置きえた以外は、実施例3と同様に触媒を調整したものである。

(実施例5)

本実施例は、実施例3と同様であるが、Ceを担持しない触媒である。

(比較例4)

本比較例は、実施例3における第1触媒層を形成せず、第2触媒層の厚さを約50μmとし、P

tを1.5g、Rhを0.3g、Ceを0.3モルとしたものである。

(評価結果2)

上述の実施例3、4、5および比較例4の浄化率の測定を行い、評価した。

上述の触媒は、排気量1.6Lの4気筒エンジンの排気系に装置して、触媒活性を調べた。排気入ガス温度は、100°Cから500°Cまで変化させ、HC浄化率を測定した。なお、空燃比(A/F)は、13.5の燃料過剰(リッチバーン)とし、排気ガスの空間速度(S.V)は、約6万h⁻¹であった。

第3図から明らかなように、本発明にかかる実施例3、4、5の触媒は、冷間始動時等に見られる低温で燃料が過剰の下で、低温領域(100~200°C付近)から極めて高いHC浄化率を示し、低温活性が優れていることが分る。

そして、入りガス温度の上昇につれて浄化性能の低下が見られるが、さらに高温域では、HC、CO、NO_xとも高い浄化活性を示している。低

温領域から高温領域の間で、一度浄化率が低下するのは、200℃を超えてHCの脱離が起こってから、酸化反応が活発化するま、少しのズレを生じることによると考えられるが、その間の時間は僅かであり、問題とはならない。

また、実施例3、4、5と比較例4において、COの浄化率を比較した結果、入りガス温度が150℃、400℃の時のそれぞれの浄化率は、比較例4では、0%、86%であったのに対し、実施例3では、43%、87%、実施例4では、40%、85%、実施例5では、10%、85%であり、実施例3、4、5によれば、COの低温活性も向上することが分かる。

また、希土類酸化物を添加した実施例3、4では、低温時において、HCにCeのO₂ストレージ効果を作用させ、貴金属との酸化反応により、HCがCO₂へ変化し無害化される。そして、この時発生する反応熱によって、触媒反応を加速させるため、実施例5よりも低温活性が向上する。

以上、本発明の特定の実施例について説明した

が、本発明は、この実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の範囲内で種々の実施態様が包含されるものである。

(発明の効果)

以上より、本発明の排気浄化用触媒によれば、触媒層を2層設け、内層にゼオライトを配したので、冷間状態でかつ空燃比がリッチの状態においても、炭化水素の浄化活性の高い三元触媒が得られる。

また、この排気浄化触媒は、燃料の加速增量時において排気中のHCが増加したときにも、ゼオライトがHCを吸着し、一時的なHCの増加を防止することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図から第3図は、本発明にかかる排気浄化触媒の実施例を説明するための図面であり、

第1図は、モノリス触媒の流路横断面の一部分を示す図。

そして、第2図は、実施例1、2、及び、比較例1、2、3の触媒の入りガス温度とHCの浄化

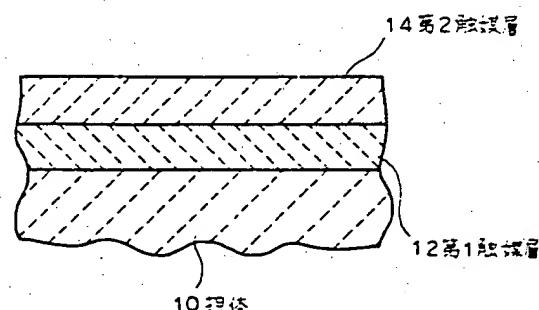
率の関係を示すグラフである。

第3図は、実施例3、4、5、及び、比較例4の触媒の入りガス温度とHCの浄化率の関係を示すグラフである。

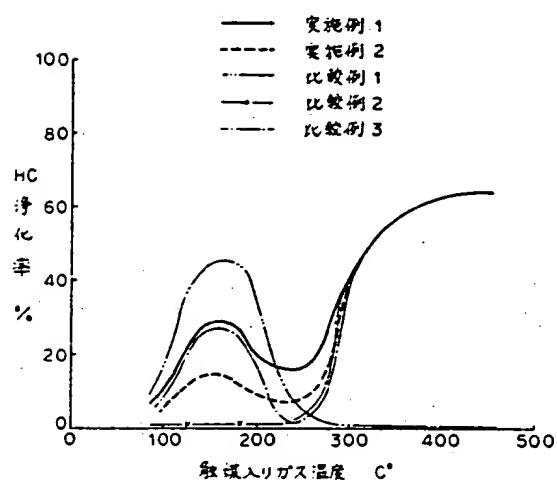
- 10……担体
- 12……第1触媒層
- 14……第2触媒層

出願人 トヨタ自動車株式会社

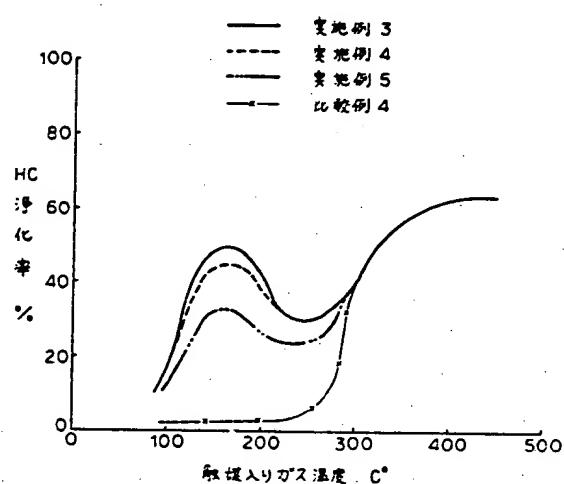
第1図



第2図



第3図



PTO 98-3036

CY=JP DATE=19900226 KIND=A1
PN=02-056247

CATALYSTS FOR CLEANING EXHAUST GAS
[Haiki Jokayo Shokubai]

Akitaka Kawabata, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. June 1998

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY (10): JA

DOCUMENT NUMBER (11): Hei 2-56247

DOCUMENT KIND (12): (A)

PUBLICATION DATE (45): February 26, 1990

APPLICATION NUMBER (21): Sho 63-231178

APPLICATION DATE (22): September 14, 1988

ADDITION TO (61): NA

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51): IPC: B 01 J 29/06; B 01 D 53/36

DOMESTIC CLASSIFICATION (52): NA

PRIORITY COUNTRY (33): NA

PRIORITY NUMBER (31): NA

PRIORITY DATE (32): NA

INVENTOR (72): Akitaka Kawabata and Shinichi Matsumoto

APPLICANT (71): Toyota Automotive K.K.

TITLE (54): CATALYSTS FOR CLEANING EXHAUST GAS

FOREIGN TITLE [54A]: Haiki Jokayo Shokubai

Specification

/299*

1. Title of the Invention:

CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

2. Claims:

Catalysts for cleaning exhaust gas which are characterized by the fact that catalysts for detoxifying hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides in the exhaust from internal combustion engines consist of a first catalyst layer primarily containing zeolite on the carrier and a second catalyst layer primarily containing a noble metal catalyst having an oxidative/reductive ability.

3. Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of Application]

This invention pertains to catalysts for cleaning exhaust gas from internal combustion engines. In particular, it pertains to catalysts for cleaning exhaust gas which are called ternary catalysts.

The ternary catalysts are generally installed in an exhaust system for automobile internal combustion engines in which an oxidative component and a reductive component are used simultaneously in a stoichiometrically equivalent amount for detoxifying the three components: hydrocarbons, carbon monoxide

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

and nitrogen oxides in the exhaust gas.

[Prior Art]

Recently, the ternary catalysts which simultaneously perform oxidation and reduction efficiently are the major thrust of the catalysts used for cleaning exhaust gas of internal engines. These ternary catalysts are generally carried on a monolith carrier having a honeycomb-shaped cross-section of noble metal catalysts such as platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh). In the monolith carrier, materials with a smaller thermal expansion and high heat resistance such as cordielite are used, and after coating a porous material having a greater surface area such as activated alumina or zirconia on a monolith carrier, a noble metal catalyst is supported. As an actual example of the ternary catalysts supporting a noble metal catalyst, ternary catalysts of the Pt-Pd-Rh series were disclosed in Japanese Koho Patent No. 1 Sho 57-20013. In this example, an attempt was made to improve performance by arranging Pd as an inner layer which easily undergoes a reduction in performance due to catalyst poisoning and Pt-Rh as an outer layer.

Since these ternary catalysts exhibit a high oxidative/reductive ability at about a theoretical air/fuel ratio, exhaust entering the catalyst is controlled to have an air/fuel ratio as close as the theoretical air/fuel ratio. This control is based on the oxygen concentration in the exhaust which

is detected by an oxygen concentration sensor which is installed at the upper steam of the catalyst. According to the oxygen concentration in the exhaust at the upper steam of the catalyst, the fuel feed rate of the internal combustion engines, the rate of air inhalation, and the air feed rate into the exhaust are controlled in order to fix the exhaust as close as the theoretical air/fuel ratio. /300

[Problems that this Invention Intends to Solve]

When automobile internal combustion engines are started in a cold state, the air/fuel ratio in the exhaust is reduced (air/fuel ratio becomes rich) in order to increase the fuel to be fed. Since the amounts of carbon monoxide and hydrocarbons increase in the exhaust gas in a cold state, the functions of the ternary catalyst are not sufficient and in particular, the problem is that the cleaning rate of CO and HC declines.

Therefore, the purpose of this invention is to provide ternary catalysts exhibiting a high cleaning activity for hydrocarbons when the air/fuel ratio is in a rich state as when it is still in a cold state.

[Means to Solve the Problems]

This invention's catalysts for cleaning exhaust gas are ternary catalysts which consist of two catalyst layers and in which zeolite is located in the inner layer.

The constitution of this invention is as follows. Symbols indicated in Figure 1 were used for references.

This invention provides catalysts for detoxifying hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides in the exhaust gas from internal combustion engines. This catalyst consists of a first catalyst layer (12) primarily containing zeolite on a carrier (10) and a second catalyst layer (14) primarily containing a noble metal catalyst having an oxidative/reductive ability on the first catalyst layer.

In the constitution of this invention, carriers such as integrated monolith carriers and granular pellet carriers are available. As monolith carriers, ceramics such as cordielite and those prepared by laminating heat resistant metal films can be used. Pellet carriers can be alumina pellets.

As a first catalyst layer, a porous layer primarily consisting of zeolite is formed. Zeolite is also called a zeolite (boiling stone) which has a chemical composition similar to feldspar or feldspathoid and is a hydrated silicate with a general formula: $W_mZ_nO_{2n} \cdot H_2O$ (where W is Na, Ca, K, Ba or Sr, and Z is Si + Al when Si/Al>1). Regarding the internal structure of zeolite, it consists of basket-shaped cavities and gaps such as tunnel-shaped channels having different opening sizes which mutually connect these cavities. Due to the presence of gaps, zeolite presents an ion exchange ability, adsorbability,

molecular sieving ability, and catalytic ability. The first catalyst layer can contain heat resistant oxides such as alumina, zirconia and rare earth oxides in addition to zeolite.

Noble metal catalysts such as Pt, Pd and Rh can be supported in the first catalyst layer.

In addition to the noble metals such as Pt, Pd and Rh, the first layer can contain rare earth oxides such as ceria (CeO_2) and lanthana (La_2O_3).

After forming a coat layer of alumina on the first catalyst layer, a second catalyst layer is formed by supporting a noble metal catalyst such as Pt, Pd and Rh on the coat layer. One or more noble metals can be used. The amount to be supported ranges from 0.1 to 10g/l (weight supported per 1 liter carrier). In this case, if it is less than 0.1g/liter, the effect of the ternary catalyst is too low. If it exceeds 10g/liter, the effect of the ternary catalyst which meets the amount of expensive noble metal catalyst is not achieved. The coat layer can also contain rare earth oxides such as ceria (CeO_2) and lanthana (La_2O_3), and zirconium oxide. The heat resistance of the second catalyst layer is improved and when ceria is added, the window of the ternary catalyst (width of the air/fuel ratio with which the ternary cleaning ability can be maintained at about the theoretical air/fuel ratio) can be widened by the oxygen storing ability.

A desirable temperature for the catalysts for cleaning exhaust gas ranges from 300 to 800°C. In this case, a desirable space velocity (SV) of the exhaust flow ranges from 10000 to 120000h⁻¹.

[Actions]

According to this invention's catalysts for cleaning exhaust gas, when the air/fuel ratio in a cold state is in a rich state, /301 hydrocarbons are selectively adsorbed in the first catalyst layer (12) as the internal layer. For this reason, HC in the exhaust declines after the catalyst passes. When an engine is started, the temperature of the exhaust gas increases and the catalyst temperature also increases so that HC is slowly removed from zeolite in the first catalyst layer (12), HC and CO are oxidized in the second catalyst layer (14) which has been activated, and NOx is reduced in order to proceed with detoxification.

[Examples]

Referring to Fig. 1, this Invention's examples of catalysts for cleaning exhaust gas are explained along with Comparison Examples.

Figure 1 is a diagram showing a portion of the cross-sectional view of the flowpaths for a monolith catalyst. Figure 2 is a graph indicating the relationships between the in-flow gas temperature containing catalysts prepared in Examples 1 and 2, and Comparison Examples 1, 2 and 3 and the cleaning rate of HC.

Figure 3 is a graph indicating the relationships between the inflow gas temperature containing catalysts prepared in Examples 3, 4 and 5 , Comparison Example 4, and the cleaning rate of HC.

[Example 1]

As shown in Fig. 1, as a carrier to which a catalyst is to be coated, a cordielite honeycomb type monolith carrier (10) was used. The monolith carrier (10) used was a carrier containing 400 pieces of cells with an apparent capacity of 1.3 liter per square inch of cross-sectional area. After the pre-processing, the carrier was dipped in a wash coat slurry. A slurry was produced by blending zeolite (100 parts by weight), silica sol (80 parts by weight), water and nitric acid and subsequently by ball milling. Then the monolith was lifted and compressed air was blown onto the cell surface to remove excess slurry in the cell. After drying (200°C) to remove free water, the product was calcined at 700°C for one hour. As a result, a zeolite coated layer (first catalyst layer) (12) was formed with a thickness of 25 μm on the monolith carrier (10).

After applying water pre-treatment on the monolith carrier (10) on which a zeolite coated layer (12) is formed, the monolith carrier was dipped in a wash coat slurry primarily consisting of alumina. The layer was similarly blown when the zeolite coated layer (12) was formed, and subsequently dried and immersed. As a result, an alumina coated layer with a thickness of approximately

$25\mu\text{m}$ was obtained. This wash coat slurry was produced by ball milling the mixture consisting of alumina (100 parts by weight), aqueous aluminum nitrate solution (14 parts by weight), water and nitric acid.

Subsequently, lanthanum (La) and cerium (Ce) were supported as well as platinum (Pt) and rhodium (Rh) on an alumina coated layer according to the ordinary method to form a second catalyst layer (14). The amounts of these components which were supported were as follows: Pt: 1.5g, Rh: 0.3g, La: 0.03 mols, and Ce: 0.3 mols.

[Example 2]

Except that the thickness of the zeolite coated layer as a first catalyst layer was $10\mu\text{m}$, a catalyst was prepared in the same way as in Example 1.

[Comparison Example 1]

In this Comparison Example, the thickness of the zeolite coated layer as the first catalyst layer was approximately $50\mu\text{m}$ and the second catalyst layer in Example 1 was not formed.

[Comparison Example 2]

In this Comparison Example, the thickness of the second catalyst layer was approximately $50\mu\text{m}$ and the zeolite coated layer as the first catalyst layer in Example 1 was not formed.

[Comparison Example 3]

In this Comparison Example, the noble metal catalyst layer in Example 1 was used as the first catalyst layer formed on the monolith substrate, and the zeolite coated layer was used as the second catalyst layer formed on it.

[Evaluation Results 1]

The cleaning rates were determined for the above-mentioned Examples 1 and 2, and in Comparison Examples 1, 2 and 3. The above-mentioned catalysts were determined for the catalytic activities when they are installed in the exhaust system of a 4-cylinder engine with an exhaust rate of 1.6 liter. When the exhaust inlet gas temperature changes from 100°C to 500°C, the HC cleaning rates were measured. An air/fuel ratio (A/F) was fuel excess of 13.5 (rich burn), and the space velocity of the exhaust gas (SV) was found to be approximately 60,000h⁻¹.

As clearly shown in Fig. 2, this invention's catalysts prepared in Examples 1 and 2, demonstrated a very high HC cleaning rate from a low temperature region (near 100 to 200°C) when excess fuel was present at a low temperature in the case of cold-starting. This implies that the low temperature activity is excellent. As the inlet gas temperature increased, the cleaning ability showed a trend of decline. In contrast, a high cleaning activity was demonstrated in a high temperature region. The reason why the cleaning rate declines temporarily between the low

/302

temperature region and the high temperature region seems to be due to the occurrence of a slight gap from the time when HC is removed beyond 200°C to the time when the oxidation reaction is activated. However, this time gap is very small, so that it causes no problems.

(Example 3)

As shown in Fig. 1, a cordielite honeycomb monolith carrier (10) was used as a carrier on which a catalyst was coated. The monolith carrier (10) was a carrier with an apparent capacity of 1.3 liters having 400 cubic cells per 1 square inch of cross-sectional area. After the water pre-treatment, the carrier was dipped in a wash coat slurry. The slurry was formed by ball milling a mixture consisting of zeolite 100 parts by weight and silica sol 80 parts by weight with water and nitric acid. Subsequently, the monolith was lifted from the slurry and compressed air was blown against the cell wall to remove excess slurry in the cell. After removing free water by drying (200°C), the carrier was calcined at 700°C for 1 hour. As a result, a zeolite coated layer (first coated layer) with a thickness of approximately 25 μ m on the monolith carrier (10).

After the water pre-treatment of the above-mentioned coated layer, the coated layer was dipped in an aqueous dinitrodiamine platinum solution and left for 24 hours to carry out ion exchange of Pt (0.75g) per liter of a carrier.

Subsequently, excess moisture was wiped off and dried at 250°C for 1 hour. The coated layer was dipped in an aqueous rhodium chloride solution and left for 24 hours to carry out ion exchange of Rh (0.15g) per liter of a carrier to form a first catalyst layer.

Subsequently, the monolith carrier was dipped in a wash coat slurry primarily consisting of alumina and blown away at the same time when a zeolite coated layer was formed, then dried and immersed. As a result, an alumina coated layer with a thickness of approximately 2.5 μ m (second coated layer) was obtained. This wash coat slurry was produced by ball milling of a mixture of alumina 100 parts by weight and aluminum nitrate solution 14 parts by weight with water and nitric acid.

Subsequently, platinum (Pt) and rhodium (Rh) were supported in the alumina coated layer according to the regular method to form a second catalyst layer (14). The amounts of these components supported were Pt 0.75g and Rh 0.15g per liter of the carrier.

The total of the noble metals in both the first catalyst layer and the second catalyst layer which were supported in the first and second catalysts consisted of Pt 1.5g and Rh 0.3g per liter of the carrier.

Subsequently, the above-mentioned carrier was dipped in an aqueous ceria (CeO_2) solution and the excess solution was blown

away and dried to obtain a carrier containing 0.3 mol Ce per liter of the carrier.

[Example 4]

In this Example, except that Pt carried in the first and second catalyst layers was replaced by Pd, a catalyst was prepared in the same way as in Example 3.

[Example 5]

In this Example, a catalyst was prepared as in Example 3, but Ce was not supported in the catalyst.

[Comparison Example 4]

In this Comparison Example, no first catalyst layer in Example 3 was formed, the thickness of the second catalyst layer was changed to approximately $50\mu\text{m}$, and the catalyst consisted of Pt 1.5g, Rh 0.3g, Ce 0.3 mols.

(Evaluation Results 2)

The cleaning rates were determined when using the catalysts prepared in the above-mentioned Examples 3, 4, 5 and Comparison Example 4 and the results were evaluated for the catalytic activities when they are installed in the exhaust system of a 4-cylinder engine with an exhaust rate of 1.6 liter. When the exhaust inlet gas temperature changes from 100°C to 500°C , the HC cleaning rates were measured. An air/fuel ratio (A/F) was fuel excess of 13.5 (rich burn), and the space velocity of the exhaust gas (SV) was found to be approximately $60,000\text{h}^{-1}$.

As clearly shown in Fig. 3, this invention's catalysts prepared in Examples 3, 4 and 5, demonstrated a very high HC cleaning rate from a low temperature region (near 100 to 200°C) when excess fuel was present at a low temperature in the case of cold-starting. This implies that the low temperature activity is excellent.

The cleaning rates of CO were compared among Examples 3, 4 and 5 and Comparison Example 4. When the inlet gas temperature was 150°C and 400°C, the cleaning rates in Comparison Example 4 were 0% and 86% at respective temperatures, 43% and 87% in Example 3, 40% and 85% in Example 4, and 10% and 85% in Example 5. According to Examples 3, 4 and 5, the low temperature activity for CO was found to be improved.

In addition, in Examples 3 and 4 with the addition of a rare earth oxide, it has a storage effect of Ce for HC in a low temperature region and HCs are detoxified to CO₂ by the oxidation reaction of noble metals. In addition, due to the generation of reaction heat, the catalytic reaction is accelerated so that the low temperature activity is improved in comparison with Example 5.

Specific Examples of this invention were explained, but this invention will not be limited by these examples. In the scope of this invention's claim, various application modes can be included.

[Effects of the Invention]

According to this invention's catalysts for cleaning exhaust gas, two catalytic layers are installed and zeolite was located in the internal layer so that even if the air/fuel ration in a cold state is in a rich state, ternary catalysts with high cleaning activities for hydrocarbons are obtained.

In the catalysts for cleaning exhaust gas, zeolite adsorbs HC even though HC in the exhaust increases so that the temporary increase in HC can be avoided.

4. Brief Explanation of the Figures

Figures 1 through 3 are diagrams to explain examples of this invention's catalysts for cleaning exhaust gas. Figure 1 is a diagram showing a portion of the cross-sectional view of the flow passage of the monolith catalyst.

Figure 2 is a graph showing the relationships between the inlet gas temperature of the catalysts prepared in Examples 1 and 2 and in Comparison Examples 1, 2 and 3 and the cleaning rates of HC.

Figure 3 is a graph showing the relationships between the inlet gas temperature of the catalysts in Examples, 3, 4 and 5, and in Comparison Example 4 and the cleaning rates of HC.

10... Carrier; 12... First catalyst layer; 14... Second catalyst layer.

Figure 1

Key: 10... Carrier; 12... First catalyst layer; 14... Second catalyst layer.

Figure 2

Key: a) Cleaning rate for HC (%); b) Catalyst inlet gas temperature (°C); c) Example; d) Comparison Example.

Figure 3

Key: a) Cleaning rate for HC (%); b) Catalyst inlet gas temperature (°C); c) Example; d) Comparison Example.